

초임계 이산화탄소 염색 및 가공 기술

Supercritical CO₂ Dyeing and Finishing Technology - A Review***Corresponding author**Jaewoong Lee
(jaewlee@yu.ac.kr)이교영, 채주원, 이상오¹, 김삼수, 이재웅*영남대학교 파이버시스템공학과, ¹영남대학교 의류패션학과**Gyoyoung Lee, Juwon Chae, Sang Oh Lee¹, Sam Soo Kim and Jaewoong Lee***

Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

¹Department of Clothing and Fashion, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

Received_November 08, 2018

Revised_December 10, 2018

Accepted_January 09, 2019

Abstract With evolution in the production environment of the textile industry, the need for non-water-based dyeing technologies and eco-friendly process facilities in the dyeing and processing stages has increased. In recent years, supercritical fluid dyes have been developed and commercialized in Europe, centering on this demand. However, so far, such dyes have been mainly applied in the processing of PET fibers. Basic research has mainly involved investigation of dyeing by supercritical carbon dioxide or solubility of such dyes, and more in-depth research should be continuously carried out. In this review, we describe the types and characteristics of supercritical fluids that exhibit specific properties at pressures and temperatures over the critical point. In addition, the state of the art in the dyeing and processing technology using supercritical fluids and associated, processing problems, environmental regulation, and wastewater treatment issues are described in detail. We hope this review can contribute to the supercritical fluid technology being further developed as an environment friendly dyeing processing method. Furthermore, we expect that the technique can be used as a means of ensuring different, high-quality dyed products.

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-1/2019-03/48-64

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords eco-friendly dyeing processing technology, CO₂ supercritical fluid technology, waterless dyeing processing technology, supercritical CO₂, supercritical fluid finishing, dye solubility

1. 서 론

인간은 더 나은 삶을 위하여 경제, 사회, 문화의 각 부분에서 많은 자원을 소비하고 각종 폐기물을 배출하고 있다. 인간의 삶은 더 윤택해졌지만 환경오염이라는 중요한 문제가 발생되었고 이는 인간의 건강이나 생태계의 파괴를 초래하고 있다. 인간생활과 공업 및 농업의 생산 활동에 없어서는 안되는 귀중한 천연자원인 물이 오염으로 인해 심각한 문제가 야기되고 있으며, 토양오염 또한 심각한 수준으로 진행되고 있다. 현재 섬유 염색 산업에 있어서도 환경오염의 문제를 간과할 수

없다. 기존의 염색공정 경우 물을 각종 염료용 운반매체로 사용하는 수계 염색이 주를 이루고 있기에 더욱 문제가 되어진다. 기존의 수계 염색의 경우 1kg의 섬유를 염색하기 위하여 약 100~150L의 폐수가 발생하며 온도 유지 및 건조에 많은 에너지를 소비하는 등 에너지와 물 소비 등 환경오염적인 측면에서 고려되어야 할 사항이 많이 제기되고 있다¹⁾. 또한 의류제품에 대한 Detox 캠페인, 유해물질 배출 규제 캠페인 등 환경단체들의 글로벌 환경 규제가 강화되고 있으며, 다양한 기업들은 ZDHC(Zero Discharge of Hazardous Chemical)협회 가입 및 친환경 정책을 장려하고 있다.

이에 따라 국내의 경우에도 환경 규제에 대한 사회적 요구가 증가하고 있으며, 염색 공정 폐수 배출에 대한 규제를 강화하는 추세이다²⁾.

기존 수계염색은 물과 에너지 소비가 많고 이로 인한 불가피한 환경 오염물질이 배출되는 시스템으로 새로운 미래지향적 산업으로의 탈바꿈을 위한 고도화 전략이 필요한 상황이다. 특히 PET섬유와 같은 소수성섬유 염색에 사용되는 분산염료는 물에 난용성인 특성으로 다량의 물이 필수적이며 분산제 및 계면활성제들이 과다하게 사용되어 폐수처리에 많은 비용이 처리되고 있기에 사회적으로 이슈가 되고 있는 환경문제를 해결하기 위한 방안의 대안으로 물을 사용하지 않는 초임계 유체 기술(Supercritical Fluid Dyeing, SFD)에 대한 개발이 요구되고 있는 시점이다³⁾.

초임계 유체란 임계 압력 및 임계 온도 이상의 조건을 갖는 상태에 있는 물질로 액체와 기체로 구별을 할 수 없는 유체를 말한다. 이 유체는 일반적으로 온도와 압력이 변함에 따라 염료의 용해도가 변하며, 액체와 유사한 밀도 그리고 기체와 유사한 점도 및 확산계수를 가지고 있다. 즉 염색에 이용할 경우 용매의 특성 발현이 가능하고, 기체에 상당하는 확산성이 생기는 특징을 가진다³⁾. 초임계 유체로 사용될 수 있는 기체 중에서 이산화탄소는 임계온도가 31.1℃이며, 임계압력은 74bar로써 이러한 임계온도 및 압력 이상에서 초임계 이산화탄소가 된다. 즉 이산화탄소는 31.1℃의 실온 부근에서 임계온도를 갖는 큰 특징이 있다. 또한 초임계 이산화탄소는 고분자를 용해하면서 팽윤시키는 특

성을 가지고 있어서⁴⁾ 직물을 쉽게 팽윤시킨다. 초임계 염색은 먼저 초임계 이산화탄소와 섬유계면의 농도구배로 인하여 초임계 이산화탄소에 용해된 염료가 팽윤된 섬유 속으로 쉽게 침투하여 확산되고 이후 직물과 유체사이에서 평형에 도달한 후 감압시키면 분자량이 큰 염료는 직물 내에 영구히 갇히게 되어 염색이 이루어지게 된다⁵⁾.

무독성이며 불연성인 이산화탄소는 친환경적인 인식으로 이미 많은 산업 환경에서 주목을 받고 있다. 다만 이러한 기술은 연구개발의 역사가 길지 않은 기술로서 심도 있는 개발들이 요구되고 있기에 본 총설에서는 초임계 유체 분류 및 초임계 염색 공정의 흐름을 설명하며, 크게 다루지 않으나 앞으로의 개발가능성이 있는 초임계 유체를 사용한 가공 공정에 대한 국내·외 최신 기술을 기존 총설들과 차별화 되도록 관련내용을 보다 심도 있게 정리하였다. 또한 공정 실현가능성에 대한 첫 번째 주요 사항인 초임계 유체 용해도를 비롯한 초임계 이산화탄소와 섬유의 연구를 다루며, 수계와 초임계 염색시 각 조건에 따른 용해도 분석에 대한 결과 및 염색 거동을 다루어 초임계 유체의 다양한 측면에 대한 최신 개요를 제공하고자 한다.

2. 초임계 유체

초임계 유체란, 고온, 고압의 한계를 넘어선 지점에서의 액체와 기체 둘 중 어떤 것으로도 분류되지 않는 유체를 가리킨다. 임계점(critical point)은 물질이 액

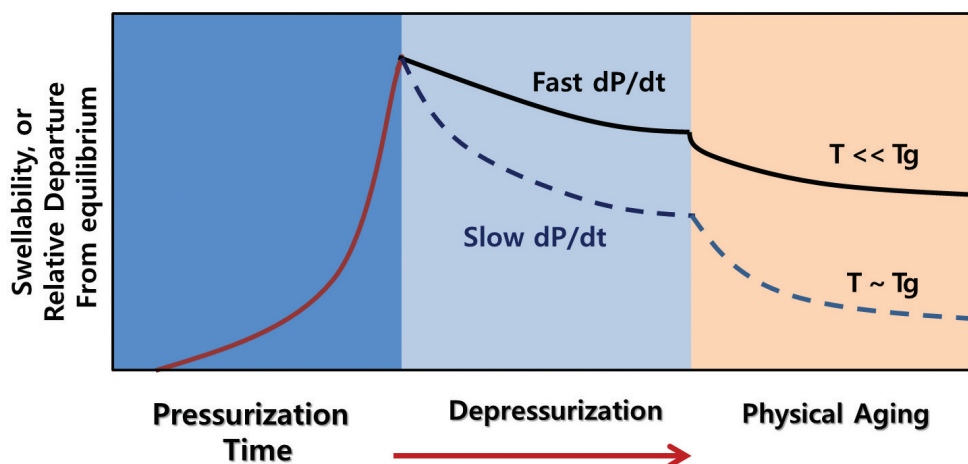


Figure 1. Swellability and dynamics of equilibration of a polymer exposed to CO₂ with time during pressurization and depressurization⁷⁾.

Table 1. Critical points of each solvent¹²⁾

Material name	Chemical formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Critical temperature (°C)	Critical pressure (bar)
Carbon dioxide	CO ₂	44.01	-78.5	31.05	73.7
Methanol	CH ₃ OH	32.04	64.6	239.4	80.9
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	78.3	243.0	63.8
Water	H ₂ O	18.02	100.0	374.2	220.4

체 또는 기체상이 평형을 이루며 존재하는 한계점을 의미하는데⁶⁾, Figure 1의 상평형 도식으로부터 물질의 상변이 현상을 설명한 것이다⁷⁾. 액체-기체 간의 곡선은 각 압력 조건 하의 끓는점을 의미하며 이 선을 따라 온도나 압력을 증가시키면 임계점에 도달하게 된다. 임계점 이상의 고온, 고압에 도달하게 되면 두 상의 밀도가 동일한 값을 가지게 되고, 결국은 두 상의 구분이 없어지게 되는데 이러한 상태를 초임계 상태라고 한다⁸⁾.

초임계 유체는 기체의 확산성과 액체의 용해성뿐만 아니라 열전도도가 우수하여 화학반응에서 많은 역할을 하고 있으며, 특히 표면장력이 없으며 높은 압축성을 가지고 있어 염색, 식품공업 분야⁹⁾, 의약품 공업, 화장품 및 향료¹⁰⁾, 그리고 에너지 분야¹¹⁾에서 많은 연구가 진행되고 있다.

Table 1은 여러 용매의 초임계 상태의 온도와 압력을 나타낸 표이다¹²⁾. 이 중 초임계 유체를 사용한 염색은 물을 용매로 사용하는 기존 습식 염색 공정에서 물 대신에 초임계 유체를 용매로 사용하는 일종의 청정 건식 염색 기술로서 친환경적인 염색 기술에 해당된다. 물이 아닌 초임계 유체를 용매로 사용함으로써 폐수 문제를 해결할 수 있으며, 계면활성제, 분산제 등의 화학약품의 사용량을 최소화할 수 있다는 점과 초임계 유체 특성상 높은 확산성을 갖기 때문에 염색 시간을 단축할 수 있어 에너지 절감의 효과를 가진¹³⁾ 방법이다. 용매로 주로 사용되고 있는 이산화탄소는 공정 후 90% 이상 회수가 가능하므로¹⁴⁾, 기존 염색 공정의 최대 문제인 폐수를 발생시키지 않으면서 염색할 수 있는 친환경 염색법으로 주목받고 있다. 그리고 이산화탄소 외에 다른 용매의 초임계 유체를 이용한 염색의 공업적 응용과 연구도 계속되고 있다.

2.1 초임계 이산화탄소

초임계 이산화탄소의 임계점은 $T_c=31.05^{\circ}\text{C}$,

$P_c=73.858\pm 0.005\text{bar}$ ¹⁵⁾로 상온에 가깝고 무독성 불연성이면서¹⁶⁾ 다른 유체에 비해 손쉽게 초임계 상태에 이를 수 있어 주로 사용되는 유체이다¹⁷⁾. 이산화탄소의 경우, 임계 압력 이상으로 가압하여 액체 이산화탄소로 상을 변화시킨 후, 임계온도 이상으로 온도를 유지시키면서 사용에 적합한 초임계 유체상태로 만들어 염료를 충분히 용해 및 분산, 확산시킬 수 있도록 함으로써 염색에 이용된다. 이는 온도와 압력의 변화에 따라 용매력이 변하기 때문에¹³⁾ 천연물 중에 함유된 여러 가지 성분을 온도와 압력의 제어만으로도 선택적으로 추출할 수 있다는 이점이 있다.

소수성 염료는 초임계 이산화탄소 상태에 분산제 없이도 쉽게 용해되기 때문에 염색 조제 없이도 염색이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이산화탄소보다 훨씬 낮은 임계압력을 가지며 무취, 무독한 CH₂FCF₃(HFC-134a, 임계압력 : 40.6bar, 임계온도 : 101.03°C)용매에서 염색을 시행한 사례도 있었으나, 동일 염색조건에서 염료의 용해도는 이산화탄소 중의 염료의 용해도보다 훨씬 크지만 초임계 유체 염색시 평형 염착량의 압력에 대한 영향은 온도의 영향이 현저히 크지 않아 직물을 염색하는 용매로서는 임계온도가 상대적으로 낮은 초임계 이산화탄소가 더 유리함을 알 수 있다¹⁸⁾.

2.2 초임계 수

물은 열역학적 평형을 이루고 있는 액체 및 증기의 온도와 압력을 올려주면 임계점에서 두 상의 밀도는 같아지면서 액체와 증기 사이의 구분이 없어지게 되어, 미소한 압력이나 온도의 증가에 따라 물은 초임계 상태를 나타낸다. 물은 374°C, 221bar 임계점을 초과하였을 때 물 또는 기체상의 수증기와는 전혀 다른 성질의 초임계 유체로서의 특성을 발휘한다¹⁹⁾. 초임계 영역에서 물의 구조를 설명함에 있어 중요한 성질 중의 하나로서 정적 유전상수(static dielectric constant)를 들 수

있는데, 유전상수는 물의 수소결합과 극성의 정도를 나타내는 수치이다. 상온, 상압에서 물의 유전상수는 80이며, 유전상수가 크다는 것은 물 분자간의 수소결합이 강하다는 것을 의미한다. 250bar, 300℃ 이상에서의 유전상수를 보면 400℃에서 10, 420℃에서 5, 490℃에서는 2 정도의 값을 갖는다. 이는 물 분자간의 수소결합이 약화됨을 의미하며, 임계영역에서 물의 밀도가 감소함에 따라 수소결합의 정도 또한 감소함을 나타낸다. 이와 같은 초임계 수는 바이오매스 변환, 폐수처리, 나노입자 제조에 사용되며, 목질계 바이오매스 당화방법을 개발하기 위하여 목재를 초임계 수를 이용한 분해 장치로 분해한 연구¹⁹⁾ 및 유체 흐름의 상호작용에 영향을 미치는 초임계 수와 H₂O-CO₂ 혼합물에 대한 용해도 연구²⁰⁾ 등이 활발히 진행되고 있다.

2.3 초임계 메탄올

메탄올은 합리적으로 저렴한 가격에 쉽게 제조할 수 있기 때문에²¹⁾ 에스테르 교환 알코올에 의해 광범위하게 사용되어 왔다²²⁾.

초임계 메탄올은 239℃, 81bar에서 초임계 유체 성질을 가지며, 활성이 강하고 물질을 분해하기 때문에 분해 처리 및 바이오디젤 합성, 고체표면 개질²³⁾ 등에 이용된다.

초임계 상태에서 압력과 온도에 따라 메탄올 분자에서의 분자간 수소결합이 현저하게 감소하게 된다. 그

결과 메탄올의 극성 및 유전 상수가 감소되어 유리 단량체로 작용하며, 지방산 메틸 에스테르를 생성할 수 있게 된다. 또한 초임계 메탄올이 첨가된 물의 반응에서는 물-메탄올 혼합물이 강한 친수성과 소수성을 지니고 있어 반응속도를 현저하게 향상시키게 된다²⁴⁾.

초임계 메탄올을 만들기 위해 Figure 2와 같은 공정을 거친다. 먼저, 1000bar, 576.85℃ 까지 조절되는 100ml 오토클레이브에 넣고 결속한 후, 식물성 오일과 액체 메탄올을 주입한다. 외부 히터로 열을 공급하고 15분 가열하여 콘덴서에서 30분 동안 -268.15℃로 유지하여 에스테르 교환반응을 시킨다. 그 후 가스를 배출하고 내용물을 수집하여 용기에 부은 후, 메탄올로 세척하여 내용물을 제거하는 방식으로 진행되었다²⁵⁾.

메틸에스테르 형성에 대한 온도의 영향을 확인하기 위해 200℃에서 500℃ 사이의 다양한 온도에서 유체 싸이의 에스테르 교환반응을 실행한 연구가 있었다. 이는 200℃ 및 230℃사이의 온도에서 비교적 낮은 메틸 에스테르로 전환을 확인할 수 있으며²⁶⁾, 270℃까지도 낮은 전환율을 보이는데, 이는 초임계 조건의 안정성에 기인한 것으로 보인다. 그러나 300℃의 온도에서 상당한 비율인 80%가, 350℃에서는 95%의 높은 전환율을 나타냄을 확인하였으며²⁸⁾, 400℃에서는 거의 에스테르로의 전환을 하였으나 열분해 반응이 일어남을 확인했다. 따라서 메틸에스테르로의 에스테르 교환반응은 메탄올의 초임계 상태에서 350℃의 온도 조건에서 적

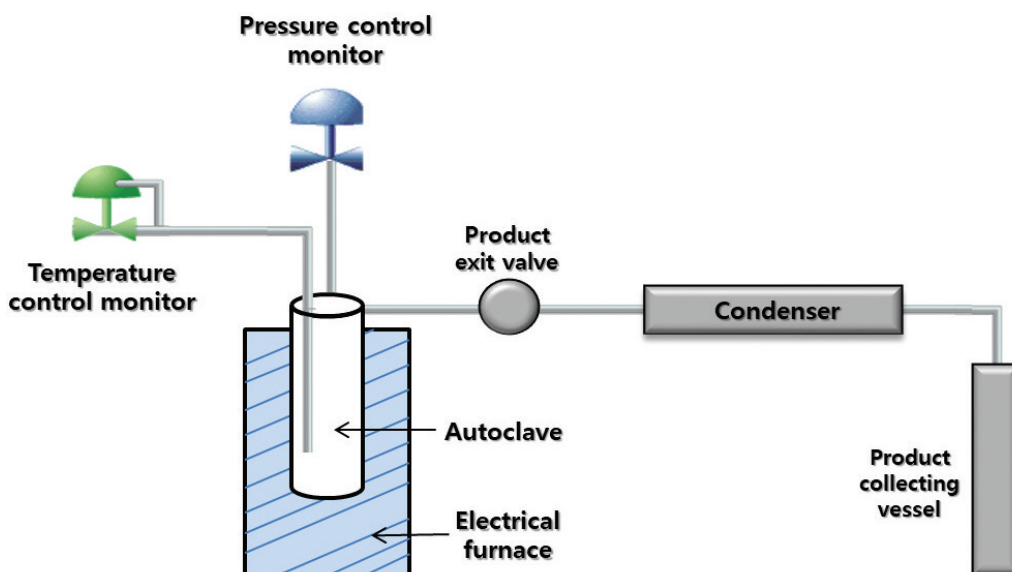


Figure 2. Supercritical methanol trans esterification system.

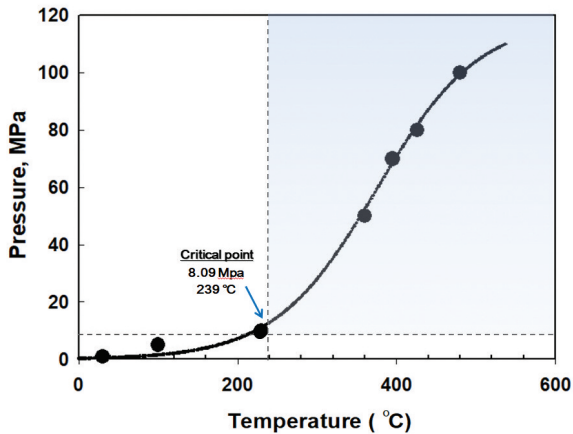


Figure 3. Relationship between reaction temperature and pressure inside a bath type reaction vessel. The shadowed zone is in supercritical state of methanol³²⁾.

절하다는 것을 확인하였으며, 이러한 초임계 유체를 사용한 기술들이 대체 연료를 생산하는 것보다 간단한 기술이면서 잠재적인 저비용 방법을 제공하는 기술로 발전되어 가고 있다.

석유 가격의 증가와 이용 가능성에 대한 불확실성으로 인해²⁴⁾ 메틸 에스테르는 화석연료를 대체할 수 있는 잠재적 디젤유 대체 물질로서 관심이 증가하고 있다. 에스테르 교환반응에 의해 생성된 지방산 메틸에스테르 바이오 디젤을 연구하였으며²⁷⁾, 엔진 성능 유지, 유허 함유량 및 생분해성 측면에서 디젤연료보다 우수성을 보여준 사례도 있다²⁸⁾.

Figure 3은 온도 및 압력에 따른 methanol의 초임계 상태 구간을 나타내고 있다.

2.4 초임계 에탄올

에탄올은 재생 가능한 자원인 곡물, 당류 및 리그노셀룰로오스 물질의 생물 전환으로 부터 생산될 수 있기 때문에 지속가능하고 재생 가능하다는 장점이 있다^{22,29)}. 또한 에탄올은 연료 특성 면에서 메탄올보다 우수하며, 산화안정성 및 냉매 특성을 함께 가지고 있다^{30,31)}.

메탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜탄올과 같은 다른 n-알코올에 비해 초임계 에탄올이 바이오매스의 액화에 더 효과적인 용매인 것으로 나타났다. 또한 모든 초임계 유기용제 중에서 에탄올은 바이오매스 액화를 위한 가장 적합한 것으로 여겨진다. 또 다른 선행 연구에서는 초임계 에탄올을 사용하여 스피루리나의 열 화학적 액화에 의해 기존 미세조류보다 높은 발열량을 갖는

바이오오일을 얻을 수 있었다. 액체 에탄올보다 초임계 에탄올을 사용할 때 액화공정을 향상시켰으며 이는 액체상에 용해되지 않는 물질을 초임계 유체 상태에서 용해시킬 수 있는 가능성에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 수산화나트륨과 함께 초임계 에탄올을 사용하여 스피루리나를 처리하는 것은 폐기물 감소에 매우 효과적인 방법으로 보고되고 있다³¹⁾.

초임계 에탄올에서 티타늄 이소프로폭시드의 가수분해를 통해 TiO₂ 나노입자가 다중벽 탄소나노튜브에 성공적으로 증착된 연구도 있는데 이는 초임계 유체를 사용함으로써 반응물의 이동을 촉진시킬 수 있으며 결과적으로 높고 균일한 나노입자의 부착을 확인할 수 있다³³⁾.

3. 염색기술

3.1 초임계 염색

초임계 이산화탄소 염색공정은 기존 수계 염색공정에 비해 염료를 녹이고 확산시키는 염색매체가 다르다³³⁾. 분산제 없이도 염료의 용해도가 큰 초임계 유체의 특징으로 인해 염료의 용해가 크게 일어나고, 높은 확산계수를 가진 초임계 이산화탄소에 용해된 염료가 섬유 표면으로 흡착된다. 그 후 수계염색과 같은 방법으로 섬유 속으로 확산된다. 이때 초임계 유체 염색은 적은 계면장력으로 염료가 섬유의 세공 내로 쉽게 확산하는 장점이 있다. 초임계 유체염색은 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 최상의 염색공정 조건을 만들기 위한 개발이 진행 중에 있다³⁴⁾.

임계점 이상에서는 이산화탄소가 액체와 기체의 성질을 모두 가지고 있기 때문에 액체와 같은 밀도를 가지면서, 수계염색에 비해 염색 시간을 단축시킬 수 있는 가스의 특성인 낮은 점도와 확산 특성으로 소수성 염료를 용해시키는데 유리하다³⁵⁻⁴⁰⁾.

염색이 종료되고 이산화탄소를 제거하여 압력을 떨어뜨리면 섬유 내에 침투해 들어간 염료는 섬유가 수축하면서 그대로 남으면서 염색이 완료된다. 그리고 잔존 염료 및 수계염색과 초임계 유체 염색을 비교한 염색건뢰도에 대한 연구도 계속해서 진행 중에 있다⁴¹⁾. 각종 섬유에 대한 초임계 유체상의 용해도와 최적의 공정조건에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다⁴²⁾.

현재 네덜란드의 DyeCoo社 장비를 사용한 초임계

유체 염색공정은 기존 염색공정에 비하여 제품의 가격 경쟁력을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 기존 설비에 비해 초임계 염색 장치는 비싸고 고압운전이라는 문제점으로 어려움을 겪고 있다.

3.2 염색 방법

섬유염색에 초임계 이산화탄소를 상업적으로 사용하기 위해서는 섬유 특성 및 수축, 손상, 결정에 대한 염색 매질의 영향에 대한 연구가 필수적이다. 그 이유는 이러한 인자들이 섬유의 염료 흡수와 견뢰도 및 재현성에 영향을 미치기 때문이다. 또한 고분자내 CO₂ 흡수율 및 용해도에 대한 이해와 고분자 결정화도 및 염료 확산성에 따른 공정설계가 필수적이다⁴³⁾.

이산화탄소는 유리 및 반결정성 고분자의 가소화 및 팽창 정도를 변화시켜 결정적으로 이산화탄소의 밀도를 변화시킴으로써 자유부피를 변화시킨다. 고분자 사슬의 이동성이 촉진되어 보다 규칙적인 배열로 재배열할 수 있어 섬유의 결정화와 형태학적 변화를 수반한다⁴⁴⁾. 폴리머가 초임계 염색조와 접촉할 때 CO₂분자는 폴리머의 무정형 분자의 비결정영역으로 쉽게 침투하여 분자의 사슬 운동성을 증가시킨다. CO₂ 흡수 및 가소화 작용은 적어도 20~30℃ 정도의 유리전이온도의 감소와 중합체의 자유부피 증가를 초래한다³⁹⁾. 이 현상은 염료 분자의 확산을 촉진하며, 공정의 후미에 시스템은 감압되고 CO₂는 기체 상태로 방출되기 때문에 따로 건조공정을 필요로 하지 않는다⁴⁵⁾. 이렇게 방출된 이산화탄소는 분리기에서 추출된 물질의 석출 후 90%까지 재활용될 수 있다⁴⁶⁾. 동일한 섬유 및 밀도 조건에서 초임계 유체 내 처리 온도가 높아짐에 따라 염료가 이산화탄소에 대한 용해도가 증가하며 결정영역이 깨지고 비결정영역이 확장되며 염료가 섬유에 보다 깊숙이 침투할 수 있어 염착량이 증가한다.

초임계 유체 염색을 진행한 섬유의 물성 및 화학적 변화를 분석하기 위해서는 PET사에 대한 정확한 선별 및 균일한 염색포의 CO₂흡수율 데이터가 필요하며, 초임계 유체 염색 공정을 설정하기 위해서는 염료와 고분자 사이의 메커니즘에 대한 지식이 필요하다³³⁾.

앞선 연구에서는 PET섬유 초임계 유체 염색(60~150℃, 100~350bar)에 일반적으로 채택된 작업 조건에서 진행된 것으로 알려져 있다. 염료 흡수량은 온도에 따라 증가하나, 압력에 의해서는 크게 영향

을 받지 않는 것으로 보인다. 이는 온도가 증가하면서 유리전이 온도보다 높아짐으로, 고분자 사슬의 이동성과 비결정영역의 증가로 설명할 수 있다^{45,47)}.

따라서 초임계 유체를 사용하여 PET섬유를 염색하는 것은 120℃, 290bar가 가장 효율적인 조건이라 보고 있으며, 염료와 PET섬유의 조직밀도에 따른 연구도 진행되고 있는 단계이다.

최근까지는 주로 PET섬유에 대한 초임계 염색 연구가 진행되어 왔으나, 나일론 6, 6-6과 같이 폴리아미드 섬유와 셀룰로오스 섬유에 대한 연구는 아직 많이 진행되고 있지 않다⁴⁸⁾. 이는 나일론에 대한 초임계 염색이 가능하긴 하나 특정 반응성 염료의 사용과 물의 첨가가 필요하며^{49,50)} 또한 세계시장 점유율이 37%를 차지하는 천연섬유 특히 면섬유의 경우에는 염착성에 문제가 있기 때문이다³⁴⁾. 그러나 여전히 개선되어야 할 필요성과 염색 연구자들의 추가적인 연구가 필요하다.

염색장비의 일반적인 구성은 CO₂가스탱크, 압축 펌프, 가열 된 염색 용기, 염료통 및 순환펌프로 구성되어 있다⁵¹⁻⁵³⁾. 염색방법은 먼저 직물을 염색기내 투입한 후 분산염료를 주입하고 결속 부위에 압이 세어나가지 않게 밀폐시킨다. 원활한 기체 주입을 위한 온도제어로 냉동고에 잠시 보관하여 압력용기의 온도를 낮춘 후, 밸브를 이용하여 설정 압력까지 이산화탄소를 주입한다. 항온수조에 고정된 후 적정 시간동안 가열과 감온 과정을 거쳐 항온수조로부터 반출을 하고 CO₂를 방출한 후 시료를 꺼낸다. 이때 순환펌프를 통해 염료 용기와 염색용기로부터 초임계 염료를 순환시킴으로써 염색을 수행한다⁵³⁾. 또한 마지막 감압 공정에서 CO₂는 기체 상태로 방출되기 때문에 따로 건조공정이 필요하지 않은 장점을 가진다. 분리기에서 추출된 이산화탄소는 90~95%까지 쉽게 재활용될 수 있다⁵⁴⁾.

이때 초임계 상태에서 용해되지 않은 입자의 응집은 섬유상의 침전, 균염성을 감소시키므로 주의하여야 한다. 이를 방지하기 위하여 염료가 초임계 유체에 분자적으로 용해된 것을 확인할 수 있는 염색기의 개발이 필요하다⁵⁵⁾. 또한 균일한 염료 분포에 도달하기 위하여 염색 용기의 온도와 압력을 정확하게 제어할 필요가 있다. 이를 해결하기 위한 방안으로 섬유를 감는 보빈과 염색기 사이에서 염료 침투를 원활하게 하기 위하여 캐리어를 따로 구비하여 염색을 시행해야하며, 염료 분배의 개선을 통하여 유량과 유속을 조절하는 등의 체계의

개선도 개발 중에 있다⁵⁶⁾.

3.3 세정

세정은 초임계 유체 설비에 대한 비용 계산에서 종종 과소평가되기도 하며, 시간 소모적인 작업 중의 하나이다. 액체 용제로 전체 장치를 쉽게 행굴 수 있는 적절한 부품을 설치해야하며 포트 위치 또한 신중히 결정되어야 배수가 신속하게 완료될 수 있다⁵⁷⁾.

통상적인 PET수계 염색에서는 섬유의 표면에 부착된 과량의 미고착 염료를 제거하기 위하여 환원 세정 단계를 거친다. 초임계 염색에서 이 단계는 깨끗한 초임계 이산화탄소를 사용하는 세척단계로 대체된다. 황화수소나트륨과 수산화나트륨을 사용하는 기존의 수계 염색에서의 환원처리와 초임계 상태의 이산화탄소 세정을 통한 제거를 비교하면 과량의 염료를 제거하는 능력은 비슷하다. 초임계 이산화탄소 세정처리의 온도는 섬유 표면에 부착된 염료를 추출하기 위하여 PET의 유리전이온도보다 낮아야 한다⁵⁸⁾. 이는 결정성 및 배향된 PET섬유의 유리전이 온도가 100℃보다 높더라도 세척 처리온도는 70℃이하로 하는 것을 권장하고 있다. 올리고머 제거 문제는 최근의 문헌에서 거의 다루어지지 않았지만, 바흐와 동료 연구자들은 완전하게 해결되어야한다고 주장했다. 2003년 Montero와 공동연구자는 압력이 280bar까지 상승해도 초임계 이산화탄소의 올리고머의 용해도에는 영향을 미치지 않았지만, 남아있는 올리고머는 친유성에 영향을 미친다고 보고했다. 그리고 직물 표면에서 올리고머를 제거하고 적정 온도와 압력에서 작동하는 초임계 이산화탄소에 분산시켜 염색기의 내부에서 물리적으로 분리 및 회수할 수

있게 된다⁵⁸⁾. 올리고머가 섬유로 이동되면 PET섬유의 CO₂ 흡착과 가소화에 영향을 미치게 된다. 이 경우 올리고머는 초임계 유체에 의해 약간 용해되며, 섬유의 내부에서 표면으로 확산된다. 이 현상은 100℃ 이상에서 발생하며 용액 비율 및 유속과 같은 많은 기술 요인에 의존한다⁵⁹⁾. 이에 올리고머는 염색된 제품의 최종 품질에 영향을 미칠 뿐만 아니라 염색 장비의 내부 표면에 추출된 미세 입자가 축적되어 특정 세척단계를 거쳐야 한다⁶⁰⁾.

앞서 초임계 염색을 시행하고 있는 네덜란드 Dye-Coo社 물 없는 염색기를 개발하여 시중에 판매하고 있으나 세정과정에 대한 언급이 없으며 초임계 유체 염색 과정 만으로도 우수한 염색성과 견뢰도를 나타내는 것으로 보인다.

4. 가공기술

4.1 초임계 이산화탄소를 이용한 라미섬유의 전처리

초임계 유체는 직물의 염색뿐만 아니라 화학 물질 추출, 고분자 중합, 원하는 첨가제를 매트릭스에 함침시키는 등 다양한 분야에 이용된다. 지난 몇 년간 섬유 가공 분야에 있어서 이산화탄소를 이용한 초임계 유체 기술의 응용에 많은 연구들이 있었는데 그중에서 초임계 이산화탄소를 이용한 라미섬유의 전처리에 관한 사례는 극히 드물다.

라미(모시)섬유는 높은 영률, 중합도, 배향성 및 결정성을 포함하여 많은 고유한 특성을 가지고 있다^{61,62)}. 또한 이러한 특성으로 제조과정 중에 좋지 않은 방적 성능과 직물로 제직할 때 구김이 발생하기 쉽고 염색성이

Table 2. Effect of the SC-CO₂ pretreatment upon lignin removal of ramie fibers⁶⁰⁾

Pressure(bar)	Treatment temperature(°C)	Time(min)	Lignin removal(%)
200	100	40	58.4
	120	20	56.6
	150	60	69.1
250	100	20	48.3
	120	60	66.8
	150	40	65.9
300	100	60	65.3
	120	40	62.1
	150	20	62.6

좋지 않은 단점이 있다⁶³⁾. 그리고 섬유로 사용되거나 사람의 피부에 접촉하였을 때 피부를 찌르거나 가려움증을 일으키는 좋지 않은 촉감을 주기 때문에 라미섬유에 염색 및 가공을 할 때에는 반드시 전처리가 되어야 한다.

그러나 일반적으로 이러한 라미섬유의 화학적 변형을 통한 전처리 과정은 환경에 심각한 오염을 일으키므로^{64,65)} 라미섬유 재료의 전처리를 위한 친환경적인 공정으로서 무독성이며 불연성인 이산화탄소를 이용한 초임계 유체 기술이 주목을 받고 있다.

라미섬유는 일반적으로 강한 알칼리성 용액에서 방적성을 저해시키는 불순물이 제거되어야 하는데 이 불순물은 팽윤계의 존재 하에 초임계 이산화탄소에 의해 크게 제거될 수 있다. 또한 미세구조가 변화하여 첨가제에 대한 흡수성이 증가하며 염색에도 용이하게 된다.

Table 2는 초임계 이산화탄소로 전처리하여 라미섬유의 리그닌이 제거된 정도를 나타내고 있다⁶⁶⁾.

이와 같이 초임계 이산화탄소를 이용한 전처리는 라미섬유의 불순물을 제거시켜 주고 팽윤시켜 각종 첨가제에 대한 흡수성을 증가시킨다. 그리고 TGA분석을 통하여 전처리 된 라미직물의 초기 분해 온도가 처리되지 않은 초기 분해 온도보다 높다는 것을 미루어보아 처리 온도의 증가에 따라 초기분해 온도가 상승하는 것을 알 수 있다. 즉 초임계 이산화탄소를 이용한 전처리가 실제로 라미직물의 불순물을 제거하여 초기분해가 상승하는 것을 의미한다. 따라서 고압 및 처리시간이 길수록 불순물 제거에 더욱 용이하다.

4.2 초임계 이산화탄소를 이용한 열가소성 폴리머의 무전해 도금

무전해 도금은 고분자 제품을 복잡한 형상으로 균일하게 코팅할 수 있기 때문에 고분자 표면에 금속을 증착시키는 방법으로 가장 일반적으로 사용되는 기술이다^{67,68)}. 기존의 도금은 보다 강한 금속과 폴리머간의 접촉을 발현시키기 위해 화학적 에칭 공정에서 황산 또는 크롬산 같은 강한 산화성 물질이 코팅하고자 하는 제품의 표면을 적절한 수준으로 거칠게 한다. 이러한 공정은 많은 단계로 이루어져 있는데 그 과정 중에 들어가는 강한 산과 SnCl₂, PdCl₂과 같은 촉매는 무전해 도금 반응 전처리에 필수적인 요소이며 많은 양의 폐수를 생산한다. 이러한 것들은 환경문제를 야기하므로 화학물질 및 폐수를 줄여서 환경오염을 완화시켜야 할 필요가

있는데 제품 품질의 관점에서 봤을 때, 중합체에 대한 금속 도금의 강한 접착력이 요구되므로 친환경적인 방안과 품질적인 측면을 모두 만족시키는 기술로서 초임계 이산화탄소가 제시된다. 초임계 이산화탄소는 촉매 전구체와 고분자 기재의 표면을 부드럽게 하는 가소제에 대한 용매로 사용되는데 그렇게 용해된 촉매 전구체는 도금하고자 하는 금속 기판에 함침 되어 열적으로 환원된다. 또한 최근에는 무전해 도금 반응 동안 더욱 강한 접착력을 얻기 위해 도금 용액에 알코올을 첨가하는 방법도 제시되고 있다. 무전해 도금 용액에 에탄올을 첨가하면 용매 팽창 효과에 의해 도금 용액의 확산성이 향상되는데, 확산성이 증가함에 따라 다른 입자들 사이에 응집체가 생겨서 금속기판에 복합된 층을 형성하여 강한 접착력을 제공하게 된다⁶⁹⁾.

초임계 이산화탄소는 중합체에서 전구체를 주입 혹은 증착한 후에 처리 하는 압력을 감소시킴으로써 쉽게 제거될 수 있다. 이러한 방법으로 촉매 전구체를 폴리머에 함침 시키기 위해 초임계 이산화탄소의 용해력을 사용하였으며, 또한 이 용해력을 이용하여 강한 접착력을 발생시키는 기존의 화학적 에칭을 없애고 폴리머에 대한 금속막의 접착강도를 허용수준까지 높일 수 있다.

따라서 초임계 이산화탄소를 이용하여 공정과정 중 강산의 사용을 없애고 폐수의 양을 줄이면서 중합체에 대한 강한 접착력을 생산할 수 있다. 이 외에도 다양한 유기금속 화합물을 초임계 이산화탄소에 용해시킬 수 있으며 용해도는 압력에 의해 조절될 수 있다.

4.3 초임계 이산화탄소를 이용하여 표면 도금을 통한 전도성 아라미드 섬유 제조

최근 전기전도성과 특히 전자파 차폐 및 정전기 방지 기술을 결합한 고부가가치 복합재료가 전 세계적으로 다양한 산업에 널리 쓰이고 있는데, 표면 도금을 통해 전기 전도성을 띄는 직물 또는 섬유를 형성하면 이는 섬유의 특성인 유연성을 유지할 뿐만 아니라 금속의 특성까지 띄게 된다.

대부분의 직물과 섬유 표면의 도금은 무전해 금속 도금으로 이루어지지만 통상의 공정에 의해 제조된 전기 전도성 섬유 혹은 직물 형태는 강한 전도성이 아니며 차폐 및 특수 전도성 적용에 부적합하다. 그러나 우수한 인장 탄성율, 내열성, 내약품성, 내충격성, 낮은 연신율 등 뛰어난 강도와 인성을 가진 케블라 섬유 혹은 직

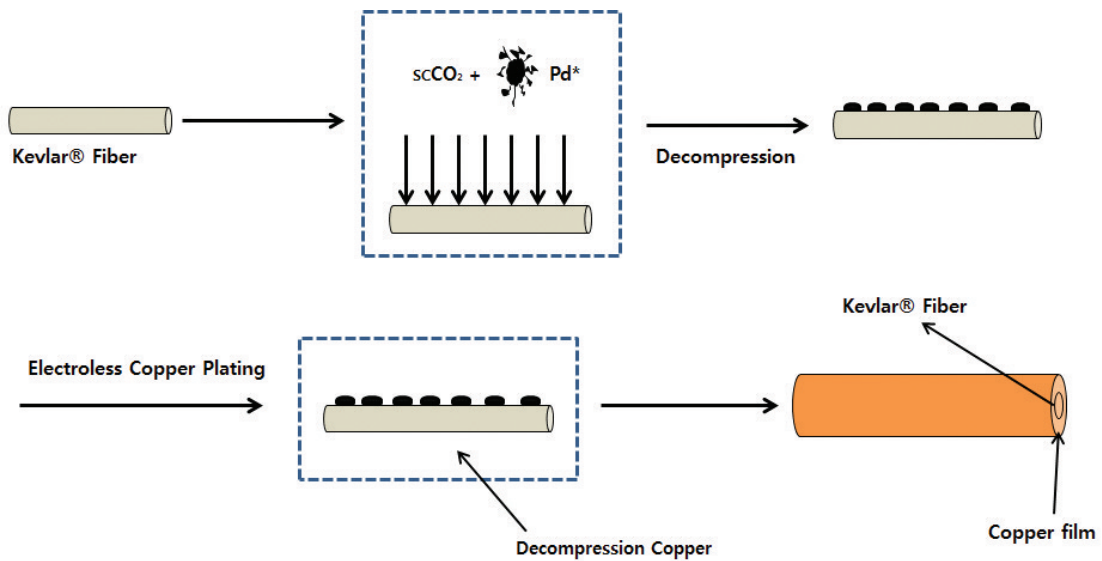


Figure 4. Schematic diagram illustration of the processes of supercritical pretreatment(impregnation and thermal treatment), decomposition, and electroless deposition of copper on the Kevlar® fiber by magnet stirring or ultrasonic irradiation.

물 상태로 구리 도금 용액에 함침시키면 짧은 시간에 구리 필름 형태로 코팅될 수 있다. 이렇게 하여 얻은 Cu-Kevlar®는 더 나은 전자파 차폐 효과가 있다. 또한 기존의 무전해 금속 도금 전처리 공정은 복잡한 단계, 표면에칭, 중화, 촉매작용과 더불어 폐수발생과 같은 많은 문제점을 가지고 있으며 수소환원을 통해 유기 금속 착물을 분해하는데 사용되는 수소는 폭발의 위험이 있기 때문에 통상적으로 200~400℃의 온도를 필요로 할 때는 고분자 재료를 도금하는 것이 불가능하다⁷⁰⁾.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 초임계 이산화탄소를 사용하여 유기 금속 착물을 케블라® 직물에 함침시킨 새로운 전처리 공정을 제시하고 있다. 촉매를 이용하여 수소를 사용하지 않고 적절한 환원처리를 통해 유기 금속 착물의 분해를 가능하게 하여 도금처리를 더욱 용이하게 해준다. 도금을 위한 새로운 전처리 방법으로 초임계 이산화탄소에서 소수성 Pd(hfa)₂의 높은 용해도를 기반으로 케블라® 섬유에 Pd(hfa)₂를 함침시킨다. 동시에 함침된 Pd(hfa)₂는 수소없이 열로 활성화하는데 이것으로 인해 수소로 인한 폭발위험요소도 없으며, 독성이나 인화성이 없어 저비용으로 쉽게 재활용할 수 있다는 장점으로 인해, 용해, 추출 등의 분야에서 매우 가치가 있다^{71,72)}.

Figure 4는 케블라® 섬유상의 구리의 초임계 전처리, 감압 및 무전해 침착의 공정이 개략적으로 도시화

하여 나타내고 있다. 또한 종래의 고분자 재료의 무전해 금속 도금은 6단계 이상의 공정을 필요로 하는데 그 과정 중에 폐수 처리 등의 환경적인 문제가 초래된다. 초임계 이산화탄소로 전처리된 케블라 섬유는 무전해 구리 도금 용액에 함침된 후 구리 필름이 생성된다. 이 필름은 단시간에 섬유질물 표면에 달라붙는다. 초임계 전처리 시간이 연장되거나 Pd(hfa)₂ 특정 범위가 증가한 경우, 함침 케블라®는 동일한 도금 시간 내에 더 많은 구리로 코팅된다. 압력 변화는 구리 코팅량에 큰 영향을 미치지 않으며, 초임계 전처리가 단기간에 완료되었을 때 인장강도의 감소를 방지할 수 있다는 것을 알 수 있다⁷³⁾.

5. 염료의 용해도

초임계 이산화탄소에서 염료의 용해도는 염료 선택과 공정 온도 및 압력의 최적화에 가장 중요한 변수 중의 하나이다⁷⁴⁾. 일반적인 관점에서 용해도의 측정을 위한 실험적인 방법은 고압 상평형장치를 이용하여 크게 정적인(static) 방법과 동적인(dynamic) 방법으로 나누어진다⁷⁵⁾.

첫 번째 방법인 정적인 방법은 분광 광도계와 결합되어 있는 고압 평형셀로 구성이 되어있다. 또한 이것은 외부에서 셀 내부를 볼 수 있도록 고압상평형 장치에 빛

Table 3. Advantages and disadvantages of high pressure phase equilibrium methods¹⁾

Method	Advantage	Disadvantage
Flow method	Fast data gathering	Lacking of equilibrium
Static method	Inspection using made eye	Limitation of measurement
Recirculation method	Measurement of diverse components	Unavailability for solid-equilibrium area

이 투과할 수 있는 고압창을 설치한 것이 특징인데, 평형 조건에 도달한 후 스펙트럼을 기록하고 그 전체적인 흡광도는 흔히 알려진 용액의 흡광도를 측정함으로써 미리 구한 검량선을 통해 염색 농도를 구할 수 있다⁷⁶⁾. 고압 평형 셀에 정량의 용질을 채우고 정량적인 액체 또는 고체 이산화탄소를 주입한다. 열적 평형에 도달한 후 고압 평형셀 내의 이동피스톤은 압력 생성기에 의해 이동되고 내부 부피를 변경하면서 압력을 조정한다. 또한 자석교반기는 고압 평형 셀 내부에 배치되어 용질과 이산화탄소를 혼합시키는데 더욱 용이하다. 추가적으로 앞서 언급한 빛이 투과할 수 있는 고압창을 통하여 직접 내부를 관찰하고 이슬점 및 구름점에서 온도와 압력을 측정할 수 있다.

두 번째로 동적인 방법은 크게 흐름법(flow)과 배치법(batch) 혹은 순환(recirculation)법으로 나뉜다. 그 중에 하나인 흐름법은 초임계 유체 상태 용질의 용해도를 결정하는 대표적인 방법으로 초임계 유체에 의해 교환된 염료를 포함하는 추출기로 구성되어 있다. 유속은 용질과 유체가 포화상태를 이루고 있는 값으로 설정되고 염료 농도는 온라인 분광기를 통해 또는 팽창 밸브 후 트랩에서 고체를 회수하여 측정할 수 있다. 고압 펌프는 이산화탄소를 운전압력까지 가압시키고 이후 운전 온도에 도달하게 되면 용질이 채워진 고압 플레이트로 흘러간다. 이후 미터링 밸브를 통과하여 초임계 상태의 이산화탄소는 대기압으로 방출되고 이때 트랩에 포함 된 유기 용제는 추출된 용질을 용해시킨다. 그렇게 용질을 정량 분석하고, 용해도를 계산할 때 사용한다⁷⁷⁾.

마지막으로 동적인 방법의 다른 하나인 배치 방법 혹은 순환법으로 불리는 이 방법은 평형에 도달할 때까지 초임계 유체가 추출기를 통해 재순환되는 흐름 시스템이다. 용해도는 일반적인 부피의 초임계 용액을 무작위 추출하여 평가한다. 이렇게 샘플링한 후에는 감압 후 유기 용매를 흘려보내어 용질을 회수하는 식으로 이루어진다^{78, 79)}. 이러한 순환법은 흐름법과 매우 유사하지만

고압 충전 용기를 지속적으로 순환할 수 있도록 순환펌프가 추가적으로 요구되며 용해시간을 원하는 만큼 늘릴 수 있어 평형 도달을 손쉽게 이룰 수 있다. 그 후 내부에 순환되는 초임계 용액을 정량 채취하여 분석한다⁸⁰⁾.

Table 3은 고압 상평형 장비를 이용하여 실시한 3가지 용해도 측정방법에 대한 간략한 장단점들을 제시하고 있다.

앞서 소개된 두 가지 이외에도 용해도를 예측해 낼 수 있는 방법에는 정량적 구조 물성 관계식 등의 컴퓨터 소프트웨어를 이용하여 용해도를 예측하고자 하는 염료 분자 구조내의 작용기 특성을 알아보는 방법도 제시되고 있다⁸¹⁻⁸³⁾. 이러한 방법들은 새로 합성된 염료에 대해 즉각적으로 적용해 볼 수 있기 때문에 간편하며, 실제 공정에 도입하기 이전 검토해 볼 수 있는 사전 데이터를 제공한다는 점에서 의미가 있다.

5.1 용해도에 대한 온도와 압력과의 관계

초임계 이산화탄소를 이용한 염색공정은 기본적으로 밀도가 높고 용해력이 높은 고압상태 초임계 이산화탄소에 염료가 충분히 용해됨으로써 이루어진다³⁾.

앞서 언급하였듯이 이산화탄소의 임계온도와 압력은 각각 31.1℃, 74bar인데, 초임계 유체는 일반적으로 온도와 압력이 변함에 따라 염료의 용해도가 변하게 된다. 용해도는 초임계 유체의 용제 밀도의 함수이기 때문에 임계점 근처에서 순수한 물질의 밀도 거동을 조사함으로써 그 용해도를 설명할 수 있다⁷⁴⁾. 또한 초임계 이산화탄소는 소수성이기 때문에 주로 분산염료, 환원염료 등이 쓰이고 있으며 섬유에 대한 염착은 용해된 염료의 농도에 비례해서 상승하는데 처리압력이 높아질수록 용해도가 증가한다. 그러므로 이러한 소수성 염료의 용해도는 압력의 상승에 수반하여 그만큼 용해도가 높아지며, 용해된 소수성 염료의 침투도가 높아진다. 그리고 같은 압력이라도 온도에 따른 밀도 변화로 용해도의 차이가 있다.

Figure 5는 고온과 저온 그리고 압력에 따른 용해도

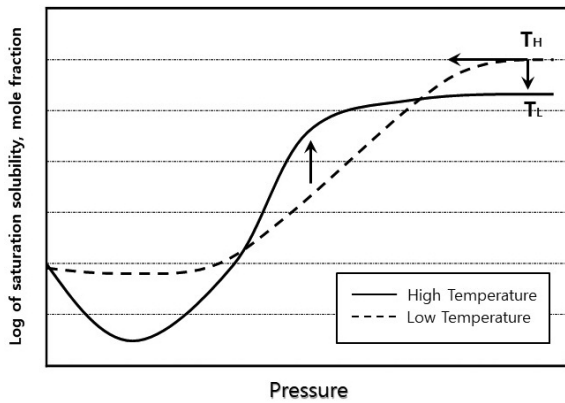


Figure 5. Qualitative representation of the solubility behavior of disperse dyes in SC-CO₂⁸¹⁾.

의 상관관계를 나타내고 있다⁸¹⁾. 일반적으로 용해도는 일정한 온도에서 압력 또는 밀도가 상승함에 따라 증가하며, 용해도의 크기는 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol dye/mol CO₂ (염료 RED 60기준)⁴²⁾ 정도의 크기로 유지되고 이것은 분산염료의 물에 대한 수준과 거의 차이가 없다.

5.2 섬유 내 분산염료에서 용해도의 거동

대다수의 초임계 염색에 관한 연구들은 주로 PET섬유를 대상으로 그 실험이 진행되고 있다. 그 이유는 PET섬유는 소수성 고분자로 이산화탄소와 친화력이 높을 뿐만 아니라, 기존 PET섬유 염색에 쓰이는 분산염료 또한 물에 잘 녹지 않는 소수성 고분자이기 때문에 이산화탄소에 쉽게 녹일 수 있다³⁾. 대체로 PET섬유는 무게 대비 3~10% 정도의 분산염료를 흡착시키며, 운전 온도와 압력이 증가할수록 흡수량도 증가한다.

Figure 6은 (주)대주기계를 중심으로 진행 중인 200kg급 초임계 유체 염색설비에 대한 연구에서 Lab. Scale의 초임계유체 시험 염색설비 개발 및 성능평가를 위해 기존의 수계염색과 어떠한 차이가 있는지 온도에 따른 PET섬유의 염색성을 실험을 통하여 나타낸 직물 사진이며, Figure 7에는 수계염색에 쓰인 분산염료

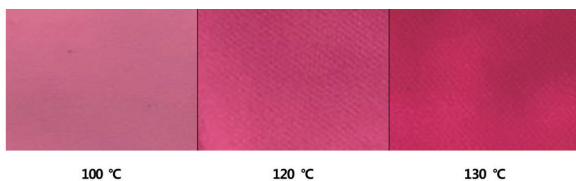


Figure 6. Difference in water dyeing by temperature (0.3% o.w.f.).

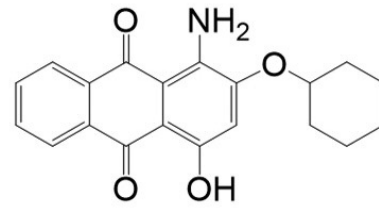


Figure 7. Structure of C.I. Disperse Red 60⁸⁵⁾.

의 화학적 구조를 나타내었다. 그러나 용해도가 높다고 해서 섬유에 대한 염료 흡수의 정도가 유리한 것만은 아니다. PET섬유의 경우 동일한 온도 조건에서 200bar까지는 흡수도가 증가하지만, 200bar를 초과하면 감소하기 시작한다. 그러나 염료(RED 60기준)의 용해도는 230bar까지 꾸준히 증가함을 보이고 있다.

Figure 8과 Table 4는 각각 압력이 증가할수록 증가하고 있는 용해도를 온도별로 나타낸 것이고, 200bar 이후에는 염료흡수도가 감소하는 경향을 나타내고 있다⁷⁴⁾.

즉, 압력이 증가할수록 초임계 이산화탄소에 대한 용해도 또한 증가하지만 PET섬유의 염료 흡수도는 일정 수치에서 감소한다. 이는 매우 높은 용해도의 경우 염료 흡수에 유리하지 않다는 것을 의미한다⁸⁴⁾. 또한 온도 의존성에서도 비슷한 양상을 나타내었다. 그 이유는 초임계 유체로 염색을 하는 PET섬유 또한 실제 혼합되지 않는 2종의 액체에 소량의 제 3의 물질(용질)이 녹아 이들이 공존하고 있는 경우, 일정 온도에서는 그 농도와 관계없고 이들 두 개의 용액 중 농도가 일정하게 되도록 용질이 두 개의 액상 안으로 분배되는 분배법칙

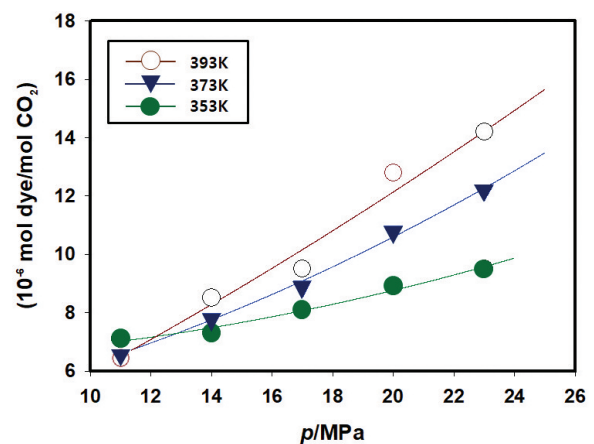


Figure 8. Solubility of C. I. Disperse Red 60, y , in SC-CO₂ as a function of pressure⁴²⁾.

Table 4. Relation of solubility, y , to the dye uptake of C. I. Disperse Red 60 in SC-CO₂ at different pressures, P⁷⁴⁾

P MPa	$y \times 10^6$	dye uptake ^a mg dye/g fiber
14	8.58	5.23
17	9.78	5.45
20	12.67	10.53
23	15.20	6.78

을 따르기 때문이다⁸⁶⁾.

6. 결 론

초임계 유체를 활용한 다양한 연구가 효성, 코오롱 그리고 제일모직과 같은 섬유 제조사를 중심으로 파일럿 규모 차원에서 진행 중이다. 이같이 초임계 유체에 대해서는 광범위한 연구 개발이 진행되면서 다양한 용도가 제시되고 있으나, 응용 분야가 여전히 소수의 분야에만 국한되어 있다. 이는 초임계 유체 기술의 친환경 및 그린 에너지 관점에서 더없이 중요한 장점을 가지고 있지만 동시에 한계점을 가지고 있음을 의미한다. 또한 임계점이 비교적 낮은 CO₂의 경우에도 상당한 고압이 요구되므로 초기 장치비용은 상압용기에 비해 고가이며, 실용화가 크게 진전되지 않는 원인이기도 하다.

따라서 지속적으로 연구되어야 할 분야임에는 틀림이 없으며, 이에 우선은 고부가가치 제품 자체의 개발과 함께 소량 생산에도 대응 가능한 제조법 등을 대상으로 연구를 전개해 나아가는 것이 바람직하다. 그중 많이 사용되는 초임계 이산화탄소의 응용 분야로는 섬유 염색이 있다. 직물 및 섬유를 염색하기 위해서는 방대한 물 사용과 같이 불가피하게 사용되는데 이에 대해 인간이나 생태계에 나쁜 영향을 주게 되어 여러 대안들이 제시되고 있으며, 초임계 유체 염색 또한 하나의 대안점이 되고 있다. 향후 전통적인 염색방법을 탈피한 물을 사용하지 않는 친환경 기술이 다양한 섬유에 적용될 필요가 있을 것으로 보이며, 특히 난연성 섬유의 염색 및 높은 용해성을 이용한 가소화, 유리전이온도의 저하, 점성 저하 등을 이용한 고부가 물질의 물성 변화를 활용한 개발이 기대되며, 또 더 나아가 PET 외 나일론, 셀룰로오스 섬유에는 적용할 수 있는 초임계 유체 염료 개발 및 공정조건 설립에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

초임계 염색 기술은 1990년대 초반에 나왔으며 지난 수 십 년간 초임계 이산화탄소를 이용한 염색공정 혹은 염료들에 대한 용해도의 다양한 연구가 대학, 연구소 및 기업 등에서 전 세계적으로 진행되고 있다. 이러한 풍부한 데이터를 근거로 초임계 이산화탄소를 이용한 PET염색 공정은 현재 어느 정도 확립되었고, 실제 2009년부터 네덜란드의 DyeCoo社를 비롯하여 나이키, 아디다스 등의 회사에서는 PET직물에 초임계 유체 염색을 적용하여 상용화를 시작하고 있다⁸⁷⁾. 현재 우리나라에서도 PET직물의 초임계 유체 염색이 여러 영역에서 진행 중이지만 균염성을 확보하기 위한 정량적인 데이터 값을 얻기 위한 더 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러므로 기존의 수계염색에 비해 우위를 확보하기 위해서는 공정의 최적화를 위한 연구가 진행되어야 한다¹⁾.

초임계 염색에 이용될 새로운 염료를 개발할 필요가 있다. 예를 들어 PET직물 염색공정에 쓰이는 분산 염료는 고분자의 팽윤조건과 용해성에 맞게 고온, 고압분위기에서 진행되고 있지만, 일반적으로 분산 염료는 고분자량, 낮은 증기압, 초임계 유체에서의 용해도가 매우 낮기 때문에 염색공정이 오래 걸리는 한계가 있다.

PET섬유뿐만 아니라 친수성인 셀룰로오스계 천연 섬유는 소수성인 분산 염료를 고정화시키기 어렵고, 셀룰로오스섬유는 구조상 결정화도가 높아 초임계 이산화탄소를 사용할 경우 염료를 침투시키기 어렵다. 또한 초임계 유체 염색과 같이 새로운 염색 방법을 사용할 때는 충분한 실험을 통해 적용되는 섬유에 따라 최적의 온도, 압력, 염료 등을 찾아야 한다. 그리고 섬유의 변형 개선 혹은 용해도를 증가시키는 효율적인 염색에 대해서도 연구가 여전히 요구되고 있다.

이렇듯 향후 지속적인 초임계 유체 염색과 관련된 공정 조건과 염료의 개발이 이루어지기 위해선 정량적 구조 물성 관계식을 이용하여 용해도를 예측하는 등 효율

적인 방법으로 최적의 공정조건을 찾아 기존의 수계염색보다 우위를 확보해야 한다. 더 나아가 염색기술 뿐만 아니라 초임계 유체를 이용하여 여러 분야에 적용 가능한 항목들이 많아져야 할 것이다. 그 적용범위를 전처리를 이용한 무전해 도금 등 가공분야까지 넓힐 수 있다면 현재까지 초임계 유체를 염색분야에만 적용하기에는 비용적으로 효율적이지 못한 부분까지 보완할 수 있을 것이라 전망한다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 물 없는 컬러산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 : 10078329, 과제명 : 200kg급 초임계유체 염색설비 및 염색공정 기술 개발).

References

1. T. Kim, G. Park, W. Kong, and Y. Lee, Supercritical Dyeing Technology, *Clean Technology*, **24**(1), 1(2018).
2. J. Lee, Review : Present Status of Green Chemistry, *J. of the KIMST*, **14**(2), 246(2011).
3. H. Zheng, J. Zhang, J. Yan, and L. Zheng, An Industrial Scale Multiple Supercritical Carbon Dioxide Apparatus and its Eco-friendly Dyeing Production, *CO₂ Utilization*, **6**(3), 272(2016).
4. Y. Lee, Supercritical Fluid Dyeing Technology, *Clean Technology*, **55**(7), 1(2015).
5. M. Liu, J. Hong, Z. Hao, J. Wu, X. Xiong, and L. Zheng, Eco-friendly Curcumin-based Dyes for Supercritical Carbon Dioxide Natural Fabric Dyeing, *Cleaner Production*, **187**(1), 1262(2018).
6. C. Koo, S. Yu, B. Baek, H. Cho, Y. Lee, and S. Hong, Recycling Technology of Crosslinked-Polymers Using Supercritical Fluid, *Elastomers and Composites*, **47**(2), 111(2012).
7. J. K. Bal, T. Beuvier, M. S. Chebil, G. Vignaud, Y. Grohens, M. K. Sanyal, and M. K. Gibaud, Relaxation of Ultrathin Polystyrene Films Hyperswollen in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **47**(24), 8738 (2014).
8. C. Choi and J. Song, Swelling and Mechanical Properties of Shale and Sandstone after Reacted with Supercritical CO₂, Proceedings of the ISRM Regional Symposium, Seoul, Vol.22(4), pp.266-275, 2012.
9. G. Kim, Supercritical Fluid Extraction Technology for Food Industry, Technology for Food Industry, *Food Industry and Nutrition*, **17**(1), 17(2012).
10. E. Lee, K. Chang, Y. Kwon, and E. Lee, Optimization of the Alliins Extraction in the Garlic by Supercritical Carbon Dioxide, *Food Engineering Progress*, **1**, 149 (1997).
11. G. Musgrove, A. M. Rimpel, and J. C. Wilkes, Fundamentals of Supercritical CO₂, ASME Turbo Expo, Copenhagen, GT2012, p.70181, 2012.
12. Y. Cho, H. Kim, J. Kim, S. Lee, W. Kim, J. Ryu, and G. Lim, Extraction of Glabridin from Licorice Using Supercritical Carbon Dioxide, *KSBB*, **19**(6), 427(2004).
13. Y. Ju, M. Lee, M. Woo, and S. Byun, The Current Status of Supercritical Fluid Extraction Technology and Industrial Applications, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **20**(5), 329(2005).
14. H. Lim, B. Choi, M. Park, S. Hwang, J. Park, J. Seo, J. Bang, E. Yoon, B. Kim, and D. Lee, Development of Power Turbine for Supercritical CO₂ Power System, Proceeding of Korea Supercritical Tech., Korea, pp.177-178, 2017.
15. G. Genov, Physical Processes of the CO₂ Hydrate Formation and Decomposition at Conditions Relevant to Mars, Ph.D. Thesis, Georg August University, 2005.
16. S. Yoon and H. Byun, Application of Separation Technology and Supercritical Fluids Process, *Clean Technology*, **18**(2), 123(2012).
17. S. Kim, M. Lee, S. Baek, and B. Chun, Extraction and Identification of Volatile Isothiocyanates from Wasabi using Supercritical Carbon Dioxide, *Korean Society for Biotechnology and Bioengineering*, **22**(3), 174(2007).
18. U. Min, M. Ark, J. Jeon, B. Choi, and H. Bae, Dye Uptake of Polyester Fiber in Supercritical Fluids, *Korean Chemical Engineering Research*, **42**(2), 213(2004).
19. J. Choi, H. Lim, K. Han, H. Kang, and D. Choi, Characterization of Degradation Features and Degradative

- Products of Poplar Wood(*Populus alba* × *glandulosa*) by Flow Type-Supercritical Water Treatment, *J. Kor. For. En.*, **24**(1), 39(2015).
20. J. Walther, Mineral Solubilities in Supercritical H₂O Solutions, Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl. Chem.*, **58**(12), 1585(1986).
 21. M. Fr and H. Ma, Biodiesel Production: A Review, *Bioresour Technology*, **70**, 1(1999).
 22. M. Garcia, A. Gonzalo, S. Luis, J. Arauzo, and C. Simoes, Methanolysis and Ethanolysis of Animal Fats: a Comparative Study of the Influence of Alcohols, *Chemical Industry*, **17**(1), 91(2011).
 23. K. Harvind, R. M. Tapaswy, P. D. Patil, S. Ponnusamy, C. Peter, T. Schaub, and D. Shuguang, Direct Conversion of Wet Algae to Fatty Acid Ethyl Esters under Supercritical Ethanol Conditions, *J. Fuel*, **115**, 720(2014).
 24. D. Prafulla, P. V. Gude, M. Aravind, D. Shuguang, P. Cooke, M. Stuart, I. Rhodes, P. Lammers, and N. Nagamany, Optimization of Direct Conversion of Wet Algae to Biodiesel under Supercritical Methanol Conditions, *Bioresource Technology*, **102**(1), 118(2011).
 25. A. Demirbas, Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion and Management*, **43**(17), 2349(2002).
 26. M. N. Varma and G. Madras, Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**(1), 1(2007).
 27. S. Saka and D. Kusdiana, Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *J. Fuel*, **80**(2), 225(2001).
 28. N. Martini and S. Schell, Plant Oils as Fuels: "Present State of Science and Future Developments", Springer Verlag, Potsdam, pp.16-18, 2012.
 29. C. Xu and T. Etcheverry, Hydro-liquefaction of Woody Biomass in Sub- and Supercritical Ethanol with Iron-based Catalysts, *Fuel*, **87**(3), 335(2008).
 30. G. Knothe, Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters, *Fuel Process Technology*, **86**(10), 1059(2005).
 31. H. Joshi, B. Moser, J. Toler, and T. Walker, Preparation and Fuel Properties of Mixtures of Soybean Oil Methyl and Ethyl Esters, *Biomass Bioenergy*, **34**(1), 14(2010).
 32. D. Kusdiana and S. Saka, Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, *Fuel*, **81**(5), 693(2001).
 33. G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, and S. Miao, Preparation of Titania/carbon Nanotube Composites using Supercritical Ethanol and their Photocatalytic Activity for Phenol Degradation under Visible Light Irradiation, *Carbon*, **45**(9), 1795(2007).
 34. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, Past, Present and Future of Supercritical Fluid Dyeing Technology-an Overview, *Rev. Prog. Color*, **32**(1), 88(2002).
 35. K. Poulakis, M. Spee, G. Schneider, D. Knittel, H. Buschmann, and E. Schollmeyer, Dyeing of Polyester Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *Chemiefasern Textilind*, **41**, 534(1991).
 36. D. Knittel, W. Saus, and E. Schollmeyer, Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research J.*, **63**(3), 135(1993).
 37. W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeier, Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Processes, *Textile Praxis Int.*, **84**(4), 534(1993).
 38. C. Tsai, H. Lin, and M. Lee, Fluid Phase Equilibria, Solubility of Disperse Yellow 54 in Supercritical Carbon Dioxide with or without Cosolvent, *Fluid Phase Equilibria*, **260**(2), 287(2007).
 39. J. Schnitzler, R. Eggers, and J. Mass, Transfer in Polymers in a Supercritical CO₂-Atmosphere, *Supercrit. Fluids*, **16**(1), 81(1999).
 40. D. Bartle, A. Clifford, A. Jafar, and F. Shilstone, Solubilities of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Physical and Chemical Reference Data*, **20**(4), 713(1996).
 41. C. Kirby and M. McHugh, Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents, *Chem. Rev.*, **99**(2), 565(1999).
 42. B. Ping and J. Dai, Relationships between the Solubility of C. I. Disperse Red 60 and Uptake on PET in Supercritical CO₂, *J. Chem. Eng. Data*, **50**(3), 838(2005).
 43. N. Brantley, S. Kazarian, and C. Eckert, In situ Spec-

- troscopy of Polymers Subjected to Supercritical CO₂: Plasticization and Dye Impregnation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**(4), 491(2000).
44. H. Lin, C. Ho, M. Lee, and J. Supercrit, Solubility of Disperse Yellow 54 in Supercritical Carbon Dioxide with or without Cosolvent, *Fluid Phase Equilibria*, **260**(2), 287(2004).
 45. S. Park, D. I. Tuma, S. Kim, Y. Lee, and J. Shim, Sorption of C. I. Disperse Red 60 in Polystyrene and PMMA Films and Polyester and Nylon 6 Textiles in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 299(2010).
 46. E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, M. Bork, and P. Komer, The Dyeing of Natural Fibres with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, **56**(1), 27(2003).
 47. A. Ferri, M. Banchemo, L. Manna, and S. Sicardi, Impregnation of PVP Microparticles with Ketoprofen in the Presence of Supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **42**(3), 378(2006).
 48. M. Banchemo, Supercritical Fluid Dyeing of Synthetic and Natural Textiles - A Review, *Color. Technol.*, **129**(1), 2(2013).
 49. S. Liao, Dyeing Nylon-6,6 with Some Hydrophobic Reactive Dyes by Supercritical Processing, *J. Polym. Res.*, **11**(4), 285(2005).
 50. M. Kraan, M. Fernandez, G. Woerlee, W. T. Veugelers, and G. Witkamp, Dyeing of Natural and Synthetic Textiles in Supercritical Carbon Dioxide with Disperse Reactive Dyes, *J. Supercrit. Fluids*, **40**(3), 470(2007).
 51. J. Long, Y. Ma, and J. Zhao, Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Supercritical Fluids*, **57**(1), 80(2011).
 52. M. Kraan, Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 2005.
 53. A. Hou, B. Chen, J. Dai, and K. Zhang, Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent to Replace Water in Polyethylene Terephthalate(PET) Fabric Dyeing Procedures, *J. Clean. Prod.*, **18**(10-11), 1009(2010).
 54. C. Tsai, H. Lin, and M. Lee, Solubility of C. I. Disperse Violet 1 in Supercritical Carbon Dioxide with or without Cosolvent, *J. of Chemical and Engineering Data*, **53**(9), 2163(2008).
 55. G. Woerlee, Dry-cleaning with High-pressure Carbon Dioxide-the Influence of Mechanical Action on Washing-results, *J. of Supercritical Fluids*, **27**(1), 97(2003).
 56. G. Huang, Y. Xing, and J. Dai, Proceeding International Conference Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, Changsa, pp.48-51, 2011.
 57. P. Michel, Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(12), 4531(2000).
 58. G. Montero, D. Hinks, and J. Hooker, Reducing Problems of Cyclic Trimer Deposits in Supercritical Carbon Dioxide Polyester Dyeing Machinery, *J. Supercrit. Fluids*, **26**(1), 47(2003).
 59. E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, P. Nunnerich, and H. Dierkes, Experience with the Uhde CO₂-Dyeing Plant on a Technical Scale Part 3: Quality of Polyester Dyed in Supercritical Carbon Dioxide, *Melliand International*, **10**(1), 66(2004).
 60. A. Schmidt, E. Bach, and E. Schollmeyer, The Dyeing of Natural Fibres with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, **56**(1), 27(2003).
 61. F. Bruhlmann, M. Leupin, K. Erismann, A. Fiechter, and J. Biotechnol, Enzymatic Degumming of Ramie Bast Fibers, *J. Biotechnology*, **76**(1), 43(2000).
 62. L. Zhou, Y. K. W. C. Yuen, and X. Zhou, Effect of Mercerisation and Crosslinking on the Dyeing Properties of Ramie Fabric, *Coloration Technology*, **119**(3), 170(2003).
 63. K. Hirogaki, I. Tabata, K. Hisada, and T. Hori, An Investigation of the Morphological Changes in Poly(ethylene terephthalate) Fiber Treated with Supercritical Carbon Dioxide under Various Conditions, *J. of Supercritical Fluids*, **38**(3), 399(2006).
 64. E. Kim and E. Csiszaar, The Pretreatment of Ramie Fiber Material with Supercritical CO₂ Fluid, *J. of Natural Fibers*, **2**(2005), 39(2012).

65. L. Zhou, K. Yeung, and W. Yuen, Effect of NaOH Mercerization on the Crosslinking of Ramie Yarn Using 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, *Textile Research J.*, **72**(6), 531(2002).
66. H. Zheng, R. Zhang, X. Zhao, and T. Hori, The Pretreatment of Ramie Fiber Material with Supercritical CO₂, *Applied Mechanics and Materials*, **236-237**, 139(2012).
67. H. Adachi, K. Taki, S. Nagamine, A. Yusa, and M. Ohshima, Supercritical Carbon Dioxide Assisted Electroless Plating on Thermoplastic Polymers, *J. of Supercritical Fluids*, **49**(2), 265(2009).
68. W. Oh, J. Kim, and H. Kim, Improved Adhesion Property and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Electroless Cu-plated Layer on Poly(ethylene terephthalate) by Plasma Treatment, *J. of Applied Polymer Science*, **84**(7), 1369(2002).
69. T. Siwach and O. Masahiro, Supercritical Carbon Dioxide-assisted Electroless Nickel Plating on Polypropylene-The Effect of Copolymer Blend Morphology on metal-Polymer Adhesion, *J. of Supercritical Fluids*, **85**, 123 (2014).
70. X. Zhao, H. Kazumasa, T. Isao, S. Okubayashi, and T. Hori, A New Method of Producing Conductive Aramid Fibers using Supercritical Carbon Dioxide, *Surface and Coatings Technology*, **201**(3-4), 628(2005).
71. I. Andrew, Cooper, Polymer Synthesis and Processing using Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Materials Chemistry*, **10**(2), 207(2000).
72. M. Valcarcel, M. Lopez, L. Arce, J. Garrido, and A. Talanta, Selective Extraction of Astaxanthin from Crustaceans by Use of Supercritical Carbon Dioxide, *Talanta*, **64**(3), 726(2004).
73. D. Yu, S. Mu, L. Liu, and W. Wang, Preparation of Electroless Silver Plating on Aramid Fiber with Good Conductivity and Adhesion Strength, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **483**, 53(2015).
74. G. Montero, C. Smith, W. Hendrix, and D. Butcher, Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(12), 4806(2000).
75. A. Ferri, M. Banchemo, L. Manna, and S. Sicardi, An Experimental Technique for Measuring High Solubilities of Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **30**(1), 41(2004).
76. T. Dirk, M. Gerhard, and M. Schneider, High-pressure Solubility of Disperse Dyes in Near- and Supercritical Fluids: Measurements up to 100 MPa by a Static Method, *J. of Supercritical Fluids*, **13**(1-3), 37(1998).
77. B. Cornelia, B. Wagner, and M. Schneider, High-pressure Solubility of 1,4-bis-(n-alkylamino)-9,10-anthraquinones in Near- and Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **13**(1-3), 43(1998).
78. J. Beckman, Supercritical and Near-critical CO₂ in Green Chemical Synthesis and Processing, *J. of Supercritical Fluids*, **28**(2-3), 121(2004).
79. E. Bacha, E. Cleve, J. Schuttken, E. Schollmeyer, and W. Rucker, Correlation of Solubility Data of Azo Disperse Dyes with the Dye Uptake of Poly(ethyleneterephthalate) Fibres in Supercritical Carbon Dioxide, *Coloration Technology*, **117**(1), 13(2006).
80. Y. Iwai, M. Uno, H. Nagano, and Y. Arai, Measurement of Solubilities of Palmitic Acid in Supercritical Carbon Dioxide and Entrainer Effect of Water by FT-IR Spectroscopy, *Coloration Technology*, **28**(2-3), 13(2004).
81. R. Tabaraki, T. Khayamian, and A. A. Ensafi, Wavelet Neural Network Modeling in QSPR for Prediction of Solubility of 25 Anthraquinone Dyes at Different Temperatures and Pressures in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Mol. Graph. Model.*, **25**(1), 46(2006).
82. R. Tabaraki, T. Khayamian, and A. A. Ensafi, Solubility Prediction of 21 Azo Dyes in Supercritical Carbon Dioxide Using Wavelet Neural Network, *Dye. Pigment.*, **73**(2), 230(2007).
83. A. Tarasova, F. Burden, J. Gasteiger, and A. D. Winkler, Robust Modelling of Solubility in Supercritical Carbon Dioxide Using Bayesian Methods, *J. Mol. Graph. Model.*, **28**(7), 593(2010).
84. J. S. Sanchez, M. T. F. Ponce, L. Casas, C. Mantell, J. Martinez, and I. Ossa, Impregnation of Polyester Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *Applied Polymer Science*, **128**, 208(2017).
85. H. Sung and J. Shim, Solubility of C. I. Disperse Red 60

- and C. I. Disperse Blue 60 in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Chemical and Engineering Data*, **44**(5), 985 (1999).
86. I. Tabata, J. Lyu, S. Cho, and T. Hori, Relationship Between the Solubility of Disperse Dyes and Equilibrium Dye Adsorption in Supercritical Fluid Dyeing, *Color Technol*, **117**(6), 346(2001).
87. T. Hori, K. Hirogaki, and I. Tabata, Present Situation of Supercritical Fluid Dyeing and Finishing, 1st International Symposium on Supercritical CO₂ Dyeing and Finishing, Daegu, pp.1-3, 2018.

Authors

- 이교영 영남대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
 채주원 영남대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
 이상오 영남대학교 의류패션학과 교수
 김삼수 영남대학교 섬유시스템공학과 교수
 이재웅 영남대학교 섬유시스템공학과 교수